

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-278720

(43)Date of publication of application : 09.12.1986

(51)Int.Cl.

G01J 1/02  
G02F 1/17

(21)Application number : 60-120093

(71)Applicant : KAGITANI TSUTOMU

(22)Date of filing : 03.06.1985

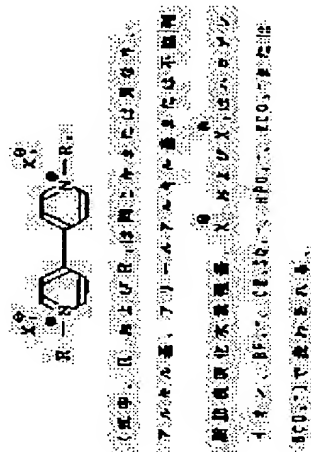
(72)Inventor : KAGITANI TSUTOMU  
OGAWA TAICHI

## (54) ACTINOMETER FOR NEAR ULTRAVIOLET RAYS

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain an actinometer which can measure the quantity of irradiation light of near ultraviolet rays alone by forming a film consisting of polyvinyl acetate contg. polyvinyl alcohol or an alcoholic OH group and a biogen pigment.

**CONSTITUTION:** Polyvinyl acetate contg. polyvinyl alcohol or alcohol or alcoholic OH group and the biogen pigment shown by a formula in figure are dissolved or dispersed in a proper solvent and formed to the film or a sheet. Hereby, the actinometer having the sensitivity to the near ultraviolet rays (200W400nm) alone is obtained. The near ultrasonic rays are irradiated on the film or the sheet and the color is developed on it to measure its absorbance in order to measure the quantity of irradiation light of the near ultraviolet rays using such actinometer.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-278720

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)12月9日

G 01 J 1/02  
G 02 F 1/17

1 0 1

G-7145-2G  
7204-2H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 近紫外線光量計

⑯ 特 願 昭60-120093

⑰ 出 願 昭60(1985)6月3日

⑱ 発 明 者 鍵 谷 勤 京都市左京区吉田神楽岡町3番地の16  
⑲ 発 明 者 小 川 太 一 東京都葛飾区四つ木1-31-14  
⑳ 出 願 人 鍵 谷 勤 京都市左京区吉田神楽岡町3番地の16  
㉑ 代 理 人 弁理士 朝日奈 宗太 外1名

明 細 書

照射して発色させ、その吸光度を測定すること  
を特徴とする近紫外線の照射光量測定法。

1 発明の名称

近紫外線光量計

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は近紫外線の照射光量計および近紫外線の照射光量測定法に関する。

〔従来の技術〕

従来、光の強度などは光を電気的に変換して計量している。しかし、このような方法では、特定の波長範囲の光、たとえば近紫外線のみを計量することはできない。

光に感応して発色する材料としては古くは写真材料が、また、最近では変色するサンブラスなどが知られている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は近紫外線(200~400nm)のみの照射光量を測定する方法およびそれに用いる光量計を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

2 特許請求の範囲

- 1 ビオロゲン色素を含有する、ポリビニルアルコールもしくはアルコール性08基をもつ化合物を含有するポリ酢酸ビニルのフィルムまたはシートからなる近紫外線光量計。
- 2 ビオロゲン色素が酸化型ビオロゲンである特許請求の範囲第1項記載の光量計。
- 3 ビオロゲン色素を0.1~10重量%含有する特許請求の範囲第1項記載の光量計。
- 4 厚さが10μm~1mmである特許請求の範囲第1項記載の光量計。
- 5 ビオロゲン色素を含有する、ポリビニルアルコールもしくはアルコール性08基をもつ化合物を含有するポリ酢酸ビニルに近紫外線を

本発明は、ビオロゲン色素を含有する、ポリビニルアルコールもしくはアルコール性OH基をもつ化合物を含有するポリ酢酸ビニルのフィルムまたはシートからなる近紫外線光量計および、ビオロゲン色素を含有する、ポリビニルアルコールもしくはアルコール性OH基をもつ化合物を含有する酢酸ビニルに近紫外線を照射して発色させ、その吸光度を測定することを特徴とする近紫外線の照射光量測定法に関する。

#### 【作用】

本発明で用いるビオロゲン色素は、酸化型では無色であり、還元型では青色～紫色である。酸化型ビオロゲン色素は電子を受容することにより可逆的に還元型に変換され、その性質を利用して、エレクトロクロミズム材料として有望視されている。

本発明者らは、かねてから紫外線を用いる晒起化学の研究を行なっており、高分子マトリックスにおける電子の挙動を研究するため、酸化型ビオロゲン色素を高分子マトリックス中に導

入し、紫外線照射により誘発された電子の挙動を酸化型ビオロゲン色素の発色の形で追跡したところ、高分子マトリックスがポリビニルアルコールであるばあい、近紫外線領域で鮮やかな青色に発色し、しかもその発色の度合(吸光度)が照射光量に線形的に対応することを見出だした。さらに、還元型から酸化型への反応は酸素の存在下に促進され、通常生じた青色の発色は空气中で速やかに退色するのであるが、驚くべきことにポリビニルアルコール中ではそのような退色は生じず、長時間安定に発色状態が保たれることも見出だした。

かかる現象は、酸化型ビオロゲン色素の特性吸収波長が近紫外線領域に一致していることから、近紫外線の照射により、まず酸化型ビオロゲン色素自体が晒起され、ポリビニルアルコールまたはポリ酢酸ビニルに含有されているアルコールから電子を引き抜くことにより生じるものと考えられる。電子供与体であるアルコールではOH基が重要な役割を果たしていると考えられ、

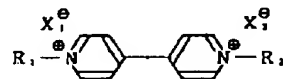
これはOH基をもたないポリ酢酸ビニル中では発色現象は起きないが、アルコール性OH基をもつ化合物をポリ酢酸ビニルに添加すると発色現象が生起することから推察できる。

また、退色がない理由としては、ポリビニルアルコールが酸素遮断性に優れた高分子であり、近紫外線を照射して生じた還元型ビオロゲン色素と酸素との接触を防ぐことができ、酸化型への反応が抑制されるからであると考えられる。

このように、本発明は酸化型ビオロゲン(無色)が近紫外線の照射光量に線形的に対応してポリビニルアルコールもしくはポリ酢酸ビニル中にアルコール性OH基をもつ化合物のOH基から電子を引き抜き還元型ビオロゲン(青色～紫色)となる点、および還元型ビオロゲンの酸化型への変換をポリビニルアルコールが酸素を遮断することによって防ぐ点を組合わせることにより完成されたものである。

#### 【実施例】

本発明で用いるビオロゲン色素は、一般式：



(式中、 $R_1$ および $R_2$ は同じかまたは異なり、アルキル基、アリールアルキル基または不飽和脂肪族炭化水素残基、 $X_1$ および $X_2$ はハロゲンイオン、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ または $\text{HCO}_2^-$ )で表わされる。

ビオロゲン色素の好ましい具体例としては、たとえばメチルビオロゲン、エチルビオロゲン、プロピルビオロゲン、*n*-ヘプチルビオロゲン、ベンジルビオロゲン、アリルビオロゲンなどがあげられる。

前記ポリビニルアルコールは、ポリ酢酸ビニルをケン化することによってえられるが、ケン化度が低いばあいには、近紫外線の照射による発色強度が低下する。

また前記ポリビニルアルコールの分子量は、とくに大きいことが必要ではなく、低分子量の

ものをも使用することができ、一般にフィルム成形に使われているものが使用される。

本発明においては、基材樹脂としてポリ酢酸ビニルも用いることができるが、そのばあい必ずアルコール性OH基を持つ化合物(以下、単にアルコールという)を加える必要がある。

用いるアルコールとしては、エチレングリコールモノエチルエーテルなどの1価のアルコール;エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1-メチルプロパンジオール-1,3、1,2-ジメチルエチレングリコールなどの2価のアルコール;グリセリンなどの多価アルコールがあげられ、それらのうち、1,2-ジメチルエチレングリコールなどの第2級の2価のアルコールが好ましい。また、フィルムの成形時の揮発性からみて、沸点の高い(>200℃)グリコール類が好ましい。ポリ酢酸ビニルに加えるアルコールの量はポリ酢酸ビニル中にアルコールが5~50重量%、好ましくは10~20重量%存在するような量である。アルコールの

量が少なすぎると感度が鈍くなり、多すぎるとフィルムの軟化してしまう。

ポリビニルアルコールまたはアルコールを含有するポリ酢酸ビニルおよびビオロゲン色素を水あるいはメタノールに溶解または分散させ、フィルムまたはシートに成形することにより、本発明の光量計がえられる。

ビオロゲン色素の添加量は、使用する照射光量によって異なるが、通常、前記ポリビニルアルコール中に0.1~10重量%、好ましくは0.5%~7.5重量%の範囲で用いられる。0.1重量%よりも少ないときは感度が鈍くなり、10重量%をこえるとビオロゲン色素の高分子マトリックスに対する相溶性がわるくなる。

また本発明の光量計の透明度を向上させることが必要であるばあいには、たとえばアクリル酸、メタクリル酸あるいはこれらのエステル類と酢酸ビニルの共重合体のケン化物などを用いることができるほか、これらと透明度の高い高分子化合物とのブレンド物を用いることができ

る。

本発明の光量計は、通常の使用条件ではきわめて安定であるが、湿度の高い条件下で使用するばあい、退色することがあるのでポリオレフィンなどの水蒸気不透過性フィルムで覆って用いることが望ましい。

フィルムまたはシートの膜厚は測定する照射光量によって異なるが、 $10\mu\text{m}$ ~ $1\text{mm}$ の範囲で用いられる。

測定する近紫外線の光量が $10^{11}$ ~ $10^{14}$ 光子/ $\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ 程度のばあい、膜厚が $20$ ~ $80\mu\text{m}$ 程度のフィルムが使用され、また測定する近紫外線の光量が $10^{11}$ 光子/ $\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ 以下のばあいには、感度を向上させるために膜厚が $0.1$ ~ $1\text{mm}$ 程度のフィルムまたはシートが用いられる。

また、酸素を遮断する必要なばあいあるいは低周安定な退色をもとめようとするばあいには、ポリビニルアルコールで、えられたフィルムまたはシートの両面を挟んだ多層構造にして用いられる。

近紫外線照射光量はビオロゲン色素を含有するポリビニルアルコールなどのフィルムまたはシートに近紫外線を照射して発色させ、その発色の度合いを測定することにより、求められる。

発色の度合いは還元型ビオロゲン色素のカチオンラジカル特有の波長の吸光度を分光器によって測定される。

たとえば、メチルビオロゲンを用いたばあい、 $10^{11}$ 光子/ $\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ 以下の照射光量に対して高い感度を有する $400\text{nm}$ 付近の波長の吸収が、 $10^{12}$ ~ $10^{14}$ 光子/ $\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ 程度の光量に対しては $550\text{nm}$ あるいは $600\text{nm}$ 付近の波長での吸収が、また $10^{14}$ 光子/ $\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ 以上の照射光量に対しては $860\text{nm}$ の吸収波長の吸光度を測定することによって広範囲の照射光量を測定することができる。

つぎに本発明を実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

#### 実施例 1

第 1 表

実施例 番号	波 長 (nm)	照射時間 (分)	吸光度 (805nm)
1	254	2	0.780
2	> 310	2	0.580
3	> 350	30	—

酸化型ノチルピオロゲンに2.5重量%含有するポリビニルアルコールフィルム(厚さ75 $\mu$ m)に、主波長254nmの近紫外線(低圧水銀灯(80W)からバイコールガラスフィルタを介したもの)、波長が310nmより大の近紫外線(高圧水銀灯(100W)からバイレックスガラスフィルタを介したもの)および波長が350nmより大の光(キセノンランプ(500W)からUV-35フィルタを介したもの)を照射し、発色させた。その発色の度合いを調べたところ、第1表に示す結果がえられた。

[以下余白]

これより、殺菌灯から放射される主波長254nm付近の近紫外線に対して発色の度合いが高いことがわかる。

実施例 2

第2表に示すアルコールを含むポリ酢酸ビニルにノチルピオロゲンを加え、フィルムに成形した。えられた各試料に近紫外線(主波長254nm、低圧水銀灯(100W)からバイコールガラスフィルタを介したもの)を10分間照射し、発色の度合いを805nmの吸光度を測定することにより調べた。結果を第2表に示す。

第 2 表

ア ル コ ー ル	吸光度(805nm)
類 添 加	0.055
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	0.510
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	0.688
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	0.745
$\text{HOCH}_2\text{CHOH}$   $\text{CH}_3$	0.750
$\text{HOCH}-\text{CHOH}$         $\text{CH}_3$ $\text{CH}_3$	0.935
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CHOH}$   $\text{CH}_3$	0.784

第2表におけるアルコールの化学構造と発色強度の関係から、第2級アルコールが第1級アルコールよりもすぐれていることがわかる。

## [発明の効果]

本発明によれば、近紫外線の照射光量が容易にかつ短時間に測定できるので、近紫外線を使用する種々の分野、たとえば殺菌灯などの品質

管理や、各種研究における照射光量の測定を容易に行なうことができる。

特許出願人 種 谷 勲  
代理人弁理士 朝日奈 宗太 ほか1名

